

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 61-000281

(43)Date of publication of application : 06.01.1986

(51)Int.Cl.

C09J 3/16  
C08L 67/02  
//(C08L 67/02  
C08L 23:04  
C08L 63:00 )

(21)Application number : 59-121500

(71)Applicant : SUMITOMO CHEM CO LTD  
TOYOBO CO LTD

(22)Date of filing : 13.06.1984

(72)Inventor : OMAE TADAYUKI  
OKADA MITSUYUKI  
NAGAI HIROSHI  
MIZUMURA YUTAKA

### (54) BONDABLE RESIN COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide the titled compsn. having excellent adhesion and water resistance, mainly consisting of a specified thermoplastic copolyester resin and an ethylene copolymer.

CONSTITUTION: 0.5W20pts.wt. polyfunctional epoxy compd. is blended with 100 pts.wt. of the combined quantity of 40W80pts.wt. thermoplastic copolyester resin (A) having a m.p. of 90W160°C and a reduced viscosity of 0.5 or above, composed of a dicarboxylic acid component consisting of 40W100mol% of terephthalic acid and 0W60mol% of other arom. dicarboxylic acids, a low-molecular glycol component consisting of 40W100mol% of 1,4-butanediol and 0W60mol% of diethylene glycol or 1,6-hexanediol and 0W10mol% (based on the entire quantity of carboxylic acid component) of polytetramethylene glycol having an MW of 600W6,000, and 60W20pts.wt. mixture of 5W100wt% ethylene copolymer (B) contg. one or more functional groups selected from among epoxy, carboxyl and dicarboxylic acid anhydride groups and 95W0wt% other thermoplastic resins (C).

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of

rejection]

[Kind of final disposal of application other than  
the examiner's decision of rejection or  
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

## ⑫ 公開特許公報(A)

昭61-281

⑤ Int. Cl.<sup>4</sup> 識別記号 庁内整理番号 ④ 公開 昭和61年(1986)1月6日  
 C 09 J 3/16 7102-4J  
 C 08 L 67/02 8118-4J  
 //(C 08 L 67/02 8118-4J  
 23:04 6609-4J  
 63:00 6958-4J 審査請求 未請求 発明の数 1 (全13頁)

⑥ 発明の名称 接着性樹脂組成物

⑦ 特 願 昭59-121500

⑧ 出 願 昭59(1984)6月13日

⑨ 発 明 者 大 前 忠 行 市原市姉崎海岸5の1 住友化学工業株式会社内  
 ⑩ 発 明 者 岡 田 満 幸 市原市姉崎海岸5の1 住友化学工業株式会社内  
 ⑪ 発 明 者 永 井 博 大津市堅田2-1番3-80号  
 ⑫ 発 明 者 水 村 裕 大津市校野町2丁目13番10号  
 ⑬ 出 願 人 住友化学工業株式会社 大阪市東区北浜5丁目15番地  
 ⑭ 出 願 人 東洋紡績株式会社 大阪市北区堂島浜2丁目2番8号  
 ⑮ 代 理 人 弁理士 諸石 光熙 外1名

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

接着性樹脂組成物

## 2. 特許請求の範囲

- (1) ジカルボン酸成分としてテレフタル酸40～100モル%、およびその他の芳香族ジカルボン酸0～60モル%からなり、低分子量グリコール成分として1,4-ブタンジオール40～100モル%およびジエチレングリコールもしくは1,6-ヘキサンジオール0～60モル%からなり、さらに分子量600～6,000のポリテトラメチレングリコールが全ジカルボン酸に対して0～10モル%からなり、融点90～160℃、還元粘度0.5以上の熱可塑性共重合ポリエステル樹脂(A)と、エポキシ基、カルボン酸基もしくはジカルボン酸無水物基の中から選ばれた1種もしくは2種以上の官能基を含有するエチレン共重合体(B)、さらに必要に応じて別種の熱可塑性樹脂(C)、および、多官能性エポキシ化合物(D)と

からなることを特徴とする接着性樹脂組成物。

- (2) 熱可塑性共重合ポリエステル樹脂(A)成分が40～80重量部、エチレン共重合体(B)成分と別種の熱可塑性樹脂(C)成分の合計量が60～20重量%であり、かつ、(B)成分と(C)成分の合計量中の(B)成分の割合が5～100重量%であり、さらに、多官能性エポキシ化合物(D)成分は、(A)成分、(B)成分および(C)成分の合計量100重量部に対し0.5～20重量部である特許請求の範囲第1項記載の接着性樹脂組成物。

- (3) 別種の熱可塑性樹脂(C)がエチレン系重合体、ポリオレフィン系エラストマー、ビニル芳香族炭化水素重合体または共重合体もしくは(メタ)アクリル酸エステル重合体または共重合体の中から選ばれた1種または2種以上である特許請求の範囲第1項記載の接着性樹脂組成物。

## 3. 発明の詳細な説明

本発明は新規な接着性樹脂組成物に関する

ものである。さらに詳しくは、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリオレフィン系樹脂などの合成樹脂および金属等との接着性ならびにその耐水保持性を特徴とする接着性樹脂組成物に関するものである。

一般に、熱可塑性共重合ポリエステル樹脂は優れた可撓性、耐候性および各種基材に対して優れた接着性を有しているために各種塗料、接着剤として広く用いられている。とりわけ軟質および硬質ポリ塩化ビニル樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリカーボネート樹脂、ABS樹脂、ポリウレタン樹脂等の極性基含有の合成樹脂類に対して優れた接着性を有していることが知られている。しかしながら、ポリオレフィン系の合成樹脂には全ったく接着しない。さらに、アルミニウム、鉛、鉄、銅などの金属に対しても接着性を有することが知られているが、前記ポリ塩化ビニル樹脂などの極性基含有の合成樹脂類との接着性に比べると、必ずしも満足し得るものではない。

さらには、熱可塑性共重合ポリエステル樹脂は加水分解により分子重低下が生じるために、各種基材との接着剤として用いた場合、積層体の層間接着力が経時的に低下する問題がある。このため、熱可塑性共重合ポリエステル樹脂を単独で接着剤として合成樹脂類または／および、金属との積層体を製造したものである、実用上充分満足しうるまでの接着性を有するものは得がたい。したがって、各種基材に対してバランスのとれた高い接着性ならびにその耐水保持性を有する樹脂の開発が強く望まれている。

また、さらに熱可塑性共重合ポリエステル樹脂は一般のプラスチックに用いられている成型・加工法（インフレーション法、Ｔダイ押出法、押出ラミネーション法、共押出法等）によりフィルム、および金属等の基材面にラミネートする際に、冷却ロールに粘着して剝離しなくなり成型・加工出来ないばかりか、たとえば成型・加工出来たにしても、フ

ィルムのブロッキングが大きいために、一旦、コイル状に巻き取って、オフライン方式で改めて積層体を製造しようとする場合、フィルムの巻きはくしが困難なため加工性が悪い。このため、成型・加工性に優れ、かつ、フィルムブロッキングの少ない樹脂の開発が強く望まれている。

本発明者らは、こうした状況を鑑み、極性基含有の合成樹脂に対する熱可塑性共重合ポリエステル樹脂特有の接着性を保持しつつ、金属およびポリオレフィン系の合成樹脂に対して高い接着性を有し、成型・加工性に優れ、フィルムブロッキングの少なく、かつ、耐水保持性の良好なる接着性樹脂について鋭意検討を重ねた結果、本発明に到達したものである。

すなわち、本発明はジカルボン酸成分としてテレフタル酸４０～１００モル％およびその他の芳香族ジカルボン酸０～６０モル％、および低分子量グリコール成分として１，４

ーブタンジオール４０～１００モル％およびジエチレングリコールもしくは１，６－ヘキサジオール０～６０モル％からなり、さらに分子量６００～６，０００のポリテトラメチレングリコールが全カルボン酸に対して０～１０モル％からなり、融点９０～１６０℃、還元粘度０．５以上の熱可塑性共重合ポリエステル樹脂(A)とエポキシ基、カルボン酸基もしくはジカルボン無水物基の中から選ばれた１種もしくは２種以上の官能基を含有するエチレン共重合体(B)と、さらに必要に応じて別種の熱可塑性樹脂(C)および多官能性エポキシ化合物(D)とからなる接着性樹脂組成物を提供するものである。

以下、本発明について詳しく説明する。

本発明において使用される熱可塑性共重合ポリエステル樹脂(A)は、ジカルボン酸成分がテレフタル酸４０～１００モル％、およびその他の芳香族ジカルボン酸０～６０％から成るものである。その他の芳香族ジカルボン酸

としては、イソフタル酸、オルソフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸等を挙げることができるが、イソフタル酸が工業的観点から最適である。アジピン酸などの脂肪族系ジカルボン酸成分は、10モル%程度までなら使用しても良いが、それ以上では耐水性(耐加水分解性)の点から好ましくない。テレフタル酸を40モル%未満にすると生成するポリエステル融点が90℃未満となり、本発明による組成物の特徴である耐ブロッキング性、易加工性の点から不都合である。

一方、低分子量グリコール成分としては、1,4-ブタンジオール40~100モル%およびジエチレングリコールもしくは1,6-ヘキサジオール0~60モル%からなり、さらに分子量600~6,000のポリテトラメチレングリコールが全ジカルボン酸成分に対して0~10モル%からなる。1,4-ブタンジオールを40モル%未満にすると、やはり生成するポリエステルの結晶性が低下し

融点が90℃未満となって好ましくない。

本発明において使用される熱可塑性共重合ポリエステル樹脂(A)の中で特に望ましい範囲は、ジカルボン酸成分としてテレフタル酸60~95モル%およびイソフタル酸40~5モル%からなり、低分子量グリコールとして1,4-ブタンジオール55~95モル%およびジエチレングリコールもしくは1,6-ヘキサジオール45~5モル%からなり、さらに分子量600~6,000のポリテトラメチレングリコール0.1~4モル%(対全ジカルボン酸)からなる。具体的には生成するポリエステルの融点が90~160℃の範囲に入るようにこれらのジカルボン酸成分やグリコール成分の組み合わせを上記範囲内で自由に選択、設計できる。

上述のごとく、本発明の熱可塑性共重合ポリエステル樹脂(A)としては、融点が90~160℃のものが用いられるが、特に好ましいのは100~150℃である。160℃を超える

と本発明による組成物の特徴である接着性、加工性が悪く、90℃未満では本発明の組成物でもブロッキングのないフィルムが得られない。

また、本発明による組成物に示した熱可塑性共重合ポリエステル樹脂(A)としては還元粘度が0.5以上のものが用いられる。還元粘度が0.5未満の場合には、本発明による組成物の機械的性質が低下し、十分な接着力が得られないのみならず、耐ブロッキング性、易加工性の点からも不都合である。

本発明において使用されるエポキシ基、カルボン酸もしくはジカルボン酸無水物基の中から選ばれた1種もしくは2種以上の官能基を含有するエチレン共重合体(B)は、高圧ラジカル重合法、溶液重合法、乳化重合法などの公知の方法でエチレンと上記官能基を有するエチレンと共重合可能な単量体、例えば $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和グリシジルエステル、 $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和グリシジルエーテル、 $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和カル

ボン酸およびその無水物等の不飽和単量体とを共重合することにより得られる。不飽和単量体の具体例としては、グリシジルメタクリレート、グリシジルアクリレート、アリルグリシジルエーテル、2-メチルアリルグリシジルエーテル、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水ハイミック酸などが例示される。

これらの不飽和単量体の量は、約0.01~約20モル%、好ましくは約0.1~約10モル%である。

さらには、特公昭87-18892号公報、特公昭52-80546号公報、特開昭58-147792号公報、および特開昭51-66391公報に示されるごとく、エチレンの単独重合体または共重合体に前述の官能基を有する不飽和単量体をグラフトさせることにより製造される共重合体も本発明の中で使用することができる。

なお、本発明に使用されるエチレン共重合体(B)は上記の各成分に加えて、さらに第3成分として不飽和エステル単量体、たとえば、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸メチル、アクリル酸ブチルなどの不飽和カルボン酸エステルおよび、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニルなどの不飽和ビニルエステルを共重合もしくはグラフト重合させた共重合体も使用可能である。

エチレン共重合体(B)のメルトインデックスは一般的に加工し易い範囲であればよく、通常0.1~300g/10分、好ましくは0.5~50g/10分である。

エチレン共重合体(B)として特に好ましいものは、エポキシ基含有エチレン共重合体である。

本発明において使用される別種の熱可塑性樹脂(C)として好ましいものは、エチレン系重合体、ポリオレフィン系エラストマー、ビニル芳香族炭化水素重合体または共重合体もし

くは(メタ)アクリル酸エステル重合体または共重合体の中から選ばれた1種または2種以上の樹脂である。

熱可塑性樹脂(C)の1つであるエチレン系重合体としては、ポリエチレンおよびエチレン-不飽和エステル共重合体から選ばれた少なくとも1種の重合体である。これらの重合体の製法には、特に限定はなく高圧ラジカル重合法、溶媒重合法、溶液重合法など公知方法が適用出来る。エチレン-不飽和エステル共重合体としては、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-プロピオン酸ビニル共重合体などのエチレン-ビニルエステル共重合体およびエチレン-メタクリル酸メチル共重合体、エチレン-アクリル酸メチル共重合体、エチレン-アクリル酸エチル共重合体、エチレン-アクリル酸ブチル共重合体等のエチレン-不飽和カルボン酸エステル共重合体を挙げる事が出来る。このエチレン系重合体が共重合体の場合、そのエチレン含有量は50

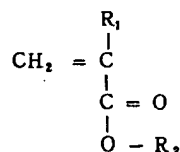
モル%以上、好ましくは70~99モル%である。エチレン系重合体のメルトインデックスは0.01~300g/10分、好ましくは0.1~80g/10分である。

熱可塑性樹脂(C)の1つであるポリオレフィン系エラストマーとしては、エチレン-プロピレン共重合体ゴム、エチレン-プロピレン-非共役ジエン共重合体ゴム、エチレン-ブテン共重合体ゴム、エチレン-イソブチレン共重合体ゴム、アタックチックポリプロピレン等である。中でもエチレン-プロピレン共重合体ゴム、エチレン-プロピレン-非共役ジエン共重合体ゴム、エチレン-ブテン共重合体ゴムが特に好ましい。

熱可塑性樹脂(C)の1つであるビニル芳香族炭化水素重合体としては、炭素数8~20特に8~12のビニル芳香族炭化水素の単独あるいは共重合体である。具体的には、ポリスチレン、ポリ- $\alpha$ -メチルスチレン、ポリビニルトリエン、ポリ- $\beta$ -メチルスチレン、

スチレン-アクリルニトリル共重合体、スチレン-アクリルニトリルブタジエン共重合体等である。好ましいビニル芳香族炭化水素重合体としては、ポリスチレンである。

熱可塑性樹脂(C)の1つである(メタ)アクリル酸エステル系重合体としては、一般式



(但し、式中R<sub>1</sub>は水素またはメチル基、R<sub>2</sub>は炭素数1~4のアルキル基を示す。)で示される単独重合体あるいは共重合体である。具体的には、アクリル酸メチル重合体、メタクリル酸メチル重合体、アクリル酸エチル重合体、アクリル酸ブチル重合体、メタクリル酸メチル-アクリル酸ブチル共重合体等である。本発明において、最も好ましい(メタ)アクリル酸エステル系重合体は、メタクリル酸メチル重合体およびメタクリル酸メチ

ルを主体とする共重合体である。(メタ)アクリル酸エステル系重合体は、他の不飽和単量体、たとえば、スチレン、アクリロニトリルなどをさらに共重合したものでよい。

その他の熱可塑性樹脂(C)としてポリイソブチレン、ポリイソプレン、ポリブタジエン、スチレン-ブタジエンランダム共重合体、スチレン-ブタジエンブロック共重合体および天然ゴム等も用いることができる。

本発明において使用される多官能性エポキシ化合物(D)としては、エピクロルヒドリンあるいはメチルエピクロルヒドリンとヒドロキシ基を2個以上有する化合物とから合成されるグリシジルエーテル形のを挙げることができる。例えば4,4'-ジヒドロキシジフェニル-2,2'-プロパン、(ビスフェノールA)とエピクロルヒドリンの縮合生成物、ビスフェノールAのジグリシジルエーテル、フェノールまたはクレゾール等のフェノール性化合物とホルムアルデヒドの縮合に

よって得られるノボラック形のフェノール系縮合物とエピクロルヒドリンとの反応によって得られるポリグリシジルエーテル、グリセリンのトリグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールのジグリシジルエーテル等をあげることができる。また、エピクロルヒドリンあるいはメチルエピクロルヒドリンとカルボキシ基を2個以上有する化合物あるいはその酸無水物から合成されるグリシジルエステル形のをあげることができる。例えばフタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、テトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸等の芳香族二塩基酸、ジグリシジルエステル、コハク酸、アジピン酸等の脂肪族二塩基酸のジグリシジルエステル、ダイマー酸(平均の炭素数が36個のジカルボン酸)のジグリシジルエステル、無水フタル酸、無水マレイン酸、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸等の酸無水物とエピクロルヒドリンとの反応によって得られるエステル等であ

る。

また、ポリブタジエンのエポキシ化物、ジシクロペンタジエンのジエポキシ化物も本発明に使用できる。これらの多官能性エポキシ化合物はシェル化学㈱のエピコート<sup>®</sup>、住友化学㈱のスミエポキシ<sup>®</sup>等の商品名で市販されており通常エポキシ樹脂の原料としてよく使用されているものである。これらの多官能エポキシ化合物は単独でまたは二種以上混合して使用することができる。

本発明の接着性樹脂組成物の各成分の割合は、熱可塑性共重合ポリエステル樹脂(A)成分が40~80重量%、好ましくは、50~70重量%、エチレン共重合体(A)成分と別種の熱可塑性樹脂(C)成分の合計量が60~20重量%、好ましくは50~80重量%であり、かつ、(B)成分と(C)成分の合計量中の(B)成分の割合が5~100重量%、好ましくは10~80重量%である。さらに、多官能性エポキシ化合物(D)成分は、(A)成分、(B)成分および(C)成分

の合計量100重量部に対し0.5~20重量部である。(A)成分が40重量%未満および(B)成分と(C)成分の合計量が60重量%を超えると熱可塑性共重合ポリエステル樹脂(A)特有の極性基含有の合成樹脂類、特に軟質ポリ塩化ビニル樹脂に対する接着性が大巾に低下する。また、(B)成分と(C)成分の合計量が20重量%未満および(A)成分が80重量%を超えると金属との接着性改良効果が認められないばかりか、熱可塑性共重合ポリエステル樹脂(A)の押出加工性およびフィルムブロッキング性を改良出来ない。また、エチレン共重合体(C)成分を添加しない場合の組成物では、相容性が悪く各種基材との接着性が低下する。さらに、多官能性エポキシ化合物(C)成分が0.5重量部未満では金属との接着性および耐水保持性の改良効果が認められず、20重量%を超えるとフィルムブロッキングが大きくなり実用に供し得ない。

本発明の接着性樹脂組成物として、熱可塑

性共重合ポリエステル樹脂(A)とエチレン共重合体(B)および多官能性エポキシ化合物(C)との組成物でも改良効果が認められるが、さらに別種の熱可塑性樹脂(D)の1種または2種以上とからなる組成物を用いる方が改良効果が大きい。

すなわち、前述の別種の熱可塑性樹脂(D)を添加することにより、押出加工性フィルムのプロッキング性および金属との接着性を改良する効果が顕著である。なかでも特に、エチレン系重合体の添加は、フィルム加工時の流れ性をコントロールするに適している。また、ビニル芳香族炭化水素重合体、(メタ)アクリル酸エステル系重合体およびポリオレフィン系エラストマーの添加は、金属との接着性およびフィルムのプロッキング性を改良する効果が大いだが、あまり多く添加するとフィルム加工時の流れ性およびフィルム強度が低下する。このためエチレン系重合体と適当に組み合わせて用いることが好ましい。

塩化ビニルと酢酸ビニル、塩化ビニリデンあるいはアクリル酸エステル系単量体との共重合体、塩化ビニルグラフトエチレン-酢酸ビニル共重合体、塩素化ポリオレフィン、クロロスルホン化ポリオレフィン、エチレン-テトラフルオロエチレン共重合体、エチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体等のハロゲン含有重合体、ポリエステル系樹脂、ポリアミド、エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物、ABS樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリウレタン樹脂等の合成樹脂類、アルミニウム、鉄、ニッケル、亜鉛、鉛、銅、クロム等の金属、ガラス、陶磁器、紙および木材などの接着に用いることが出来る。なかでも、軟質および硬質ポリ塩化ビニル樹脂、ポリエステル系樹脂、ABS樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリウレタン樹脂等の合成樹脂類とアルミニウム、鉄、鉛、銅等の金属の両者に対して特に好適な接着性を有したものである。

また、本発明の接着性樹脂組成物は、一般

本発明の接着性樹脂組成物は、一軸押出機、二軸押出機、バンバリミキサー、熱ロール等にて溶融混練する方法を用い製造することが出来る。各成分の混合は同時に行なってもよく、また、分括して行なってもよい。溶融混練に必要な温度は100~250℃であり、時間は80秒~10分で充分である。

本発明の接着性樹脂組成物には必要に応じて、酸化防止剤、紫外線吸収剤等の安定剤、滑剤、無機充填剤、界面活性剤、帯電防止剤、銅害防止剤、難燃剤、発泡剤、顔料等の着色剤、可塑剤等を添加混合して使用することが出来る。

本発明の接着性樹脂組成物は、ポリエチレン、エチレン-不飽和エステル共重合体、ポリプロピレン、エチレン-α-オレフィン共重合体、エポキシ基、カルボン酸基もしくはジカルボン酸(無水物)基等の官能基含有ポリオレフィン系重合体等のオレフィン系重合体、塩化ビニル樹脂、塩化ビニリデン樹脂、

のプラスチックに用いられる成型・加工法(インフレーション法、T-ダイ押出法、押出ラミネート法等)により、優れた成型・加工性を有するとともに、フィルムブロックの少ないものである。

本発明の接着性樹脂組成物を用いて積層体を製造する方法は、特に規定されるものでなく、公知の積層法または塗装法あるいは両者の組合せなど任意の技術を適用することが出来る。たとえば、基材と基材の間にフィルム状、シート状、粉末状、ペレット状等の形態で、本発明の接着性樹脂組成物を介在させ、溶融温度以上に加熱し、圧着させる方法、あるいは、一方の基材表面にあらかじめ、押出コーティング法、ドライラミネート法、共押出成型法、あるいは粉末または溶液で塗布後加熱し本発明の接着性樹脂組成物をコートしておき、他方の基材と重ね合せ溶融温度以上に加熱し圧着する方法等がある。接着温度は一般に70~250℃で行なわれる。



本発明の接着性樹脂組成物は、例えば、軟質ポリ塩化ビニル樹脂をシース層とするアルミ、鉛あるいは銅等の金属ラップケーブル（通信および電力用）の接着層に使われるなど工業的意味は極めて大きいものである。

以下に本発明を実施例によって説明するが本発明はこれらによって限定されるものではない。なお、物性の測定は以下の方法により行った。

(1) 熱可塑性共重合ポリエステル樹脂(A)の融点

延伸した糸状の樹脂サンプルを偏光顕微鏡付きの融点測定器に十字にセットし、除々に昇温した場合に偏光映像が消失する温度を判読する。

(2) 熱可塑性共重合ポリエステル樹脂(A)の還元粘度

フェノールとテトラクロロエタンとの60/40重量比の混合溶媒を使った0.1 g/25mlなる濃度の溶液について80℃においてウ

ペローデ粘度計で落下秒数を判読し算出した。

(8) 押出加工性

20 mm T-タイ加工機（田辺プラスチック製）を170℃に設定し、50~60μフィルム成型加工時における冷却ロールへの粘着状況を目安として加工性を評価した。

冷却ロールへ粘着し加工出来ず：×  
冷却ロールへやや粘着する：△  
冷却ロールへ粘着なし：○

(4) フィルムのブロッキング性

(3)項同様に、170℃に設定したT-タイ加工機で、50~60μのフィルムに成型しコイル状に巻く。1日放電した後、フィルムの巻きほぐしを行ない、その容易さを目安としブロッキング性を評価した。

巻きほぐしが非常に困難：×  
巻きほぐしがやや困難：△  
巻きほぐしが非常に容易：○

(5) 軟質ポリ塩化ビニル樹脂とアルミニウム

の接着性（S-PVC/Aφ）-耐水保持性

軟質ポリ塩化ビニル樹脂シート（S-PVC）と軟質アルミニウム（Aφ）の間に接着性樹脂組成物フィルム（50~60μ）を介在させ、180℃×5分×10 kg/cm<sup>2</sup>の条件で接合した後、10 mm巾に切断し、70℃温水に所定期間浸漬後Aφを180℃の角度に曲げ、100 mm/分の引張速度で剝離強度を測定した。

(b) ポリエチレンテレフタレート樹脂との接着性

東レ倫ルミラー<sup>Ⓢ</sup>（75μ）の間に接着性樹脂フィルム（50~60μ）を介在させ、180℃×5分×10 kg/cm<sup>2</sup>の条件で接合した後、10 mm巾に切断し、片方のルミラー<sup>Ⓢ</sup>を180°に折り曲げ、100 mm/分の引張速度で剝離強度を測定した。

また、上記接着性試験に使用した基材は以下の通りである。

・軟質アルミニウム

JIS-H4000、A-1050R-O（150μテープ）

・軟質ポリ塩化ビニル樹脂

ポリ塩化ビニル樹脂：スミリット<sup>Ⓢ</sup> SX-18（住友化学工業製）100重量部、ジオクチルテレフタレート60重量部、炭酸カルシウム10重量部、8塩基性硫酸鉛（トリベース）8重量部、2塩基性亜リン酸鉛1重量部を150℃ロールにて5分間混練した後、2 mm厚のシート状に押出した。

熱可塑性共重合ポリエステル樹脂の製造例

攪拌器、温度計、溜出用コンデンサーを具備した容器中にジメチルテレフタレート582重量部、ジメチルイソフタレート194重量部、1,4-ブタンジオール108重量部、ジエチレングリコール85重量部、分子重1,000のポリテトラメチレングリコール40重量部、およびテトラブトキシチタン0.42重量部を混入し160

℃～210℃、4時間かけてエステル交換反応を行なった。

次に、反応温度を250℃まで昇温し40分かけて5 mmHgまで減圧し、更に0.8 mmHg以下の真空下90分かけて重合反応を行なった。

得られた共重合ポリエステル樹脂(A-1)は、融点124℃で、還元粘度0.88を有していた。NMR等の分析によりポリエステル樹脂組成を分析したところ、ジカルボン酸成分としてテレフタル酸75モル%、およびイソフタル酸25モル%からなり、グリコール成分として1,4-ブタンジオール64モル%、ジエチレングリコール85モル%、およびポリテトラメチレングリコール1モル%からなる縮合重合体であった。

同様の方法により本発明のポリエステル樹脂((A-2)～(A-4))と比較用のポリエステル樹脂((A-5)～(A-

10))を製造した。表-1にそのポリエステル樹脂の特性値および構成モノマー組成を示す。

表 - 1 共 重 合 ポ リ エ ス テ ル 樹 脂 の 製 造 例

樹脂番号		本発明の樹脂				比較用樹脂					
構成成分と特性値		A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	A-6	A-7	A-8	A-9	A-10
ジカルボン成分(モル%)	テレフタル酸	75	85	65	60	70	75	90	75	60	100
	イソフタル酸	25	15	35	40	80	25	70	25		
	アジピン酸									40	
グリコール成分(モル%)	1,4-ブタンジオール	64	56	78	58	100	64	65		70	100
	1,6-ヘキサジオール				89						
	ジエチレングリコール	85	41	22			85	85	100	80	
	ポリテトラメチレングリコール	1	8		3		1				
特性値	還元粘度(dℓ/g)	0.88	1.10	0.92	0.90	0.80	0.82	0.95	0.85	1.12	0.75
	融点(℃)	124	186	116	130	178	123	(注1) 測定困難	(注1) 測定困難	115	248

(注1) 結晶性弱く、融点不明確

実施例 1 ~ 8 , 比較例 1 ~ 7

表-1の共重合ポリエステル樹脂(A-2)、メルトインデックス7g/10分、グリシジルメタクリレート含有量10重量%、酢酸ビニル含有量5重量%のエチレン共重合体(B-1)、メルトインデックス6g/10分、酢酸ビニル含有量10重量%のエチレン-酢酸ビニル共重合体(C-1)あるいは日本ポリスチレン工業(製)ポリスチレン:エスプライト8(C-2)および住友化学工業株式会社(製)多官能性エポキシ化合物:スミエポキシ<sup>®</sup> ESCN-220 HH(D-1)(O-クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、軟化点:89℃、エポキシ当量:216)を表-2に示す割合で混合し、30mm押出機を用いて再造粒した。得られた接着性樹脂組成物を20mmT-ダイ加工機により170℃で50~60μのフィルムに製膜した。このフィルムを用い接着性試験を行なった結果を表

-2に示す。

比較例として(A-2)および(B-1)を単独に用いた場合、(B-1)および(D-1)を添加しなかった場合および表-1の比較用の共重合ポリエステル樹脂(A-9)を用いた場合の結果を表-2に示す。

表-2

例	ブレンド割合(wt部)						押出加工性	フィルムの ブロッキング	耐水保持性 (kg/cm)		
	(A-2)	(A-9)	(B-1)	(C-1)	(C-2)	(D-1)			0日	20日	40日
実施例-1	70	-	30	-	-	5	○	○~△	3.7	3.0	2.9
" 2	70	-	20	10	-	5	○	○~△	3.3	3.0	2.7
" 3	65	-	10	25	-	5	○	○	3.2	2.6	2.4
" 4	65	-	20	15	-	5	○	○	3.9	3.1	3.1
" 5	65	-	10	10	15	5	○	○	2.9	1.9	1.6
" 6	50	-	10	40	-	5	○	○	2.2	1.9	1.5
" 7	65	-	10	25	-	1	○	○	2.3	2.2	1.3
" 8	65	-	10	25	-	10	○~△	○~△	3.9	2.8	2.4
比較例-1	100	-	-	-	-	5	×	-	2.0 <sup>1)</sup>	1.7 <sup>1)</sup>	1.7 <sup>1)</sup>
" 2	100	-	-	-	-	-	△~×	-	1.2 <sup>1)</sup>	1.1 <sup>1)</sup>	1.1 <sup>1)</sup>
" 3	-	-	100	-	-	5	○	○	0.2	-	-
" 4	-	-	100	-	-	-	○	○	0.2	-	-
" 5	65	-	10	25	-	-	○	○	2.2	1.8	0.8
" 6	65	-	-	85	-	5	○	○	1.8	-	-
" 7	-	65	10	10	15	5	○~△	○~△	2.3	0.7	0.8

(注) 1) フィルムの巻きほぐしが不可のためプレス加工フィルムを用い評価した。

## 実施例 9 ~ 11, 比較例 8 ~ 10

実施例 - 8 の表 - 1 の共重合ポリエステル樹脂 (A - 2) にかえて (A - 1), (A - 3) あるいは (A - 4) を用いた以外は実施例 - 8 と同様に評価した結果を第 3 表に示す。比較例として多官能性エポキシ化合物 (D - 1) を添加しない場合の結果を第 3 表に示す。

なお、共重合ポリエステル樹脂を単独で用いた場合は、いずれも押出加工性:  $\Delta \sim \times$ 、フィルムのブロッキング: フィルムの巻きほぐしが不可であった。

第 3 表

例	共重合ポリエステル樹脂の種類	押出加工性	フィルムのブロッキング	耐水保持性 (kg/cm)		
				0 日	20 日	40 日
実施例 - 9	(A - 1)	○	○	8.1	2.5	2.0
" - 10	(A - 3)	○	○	8.0	2.6	1.9
" - 11	(A - 4)	○	○	8.2	2.5	2.2
比較例 - 8	(A - 1)	○	○	2.4	2.0	0.9
" - 9	(A - 3)	○	○	2.2	1.8	0.6
" - 10	(A - 4)	○	○	2.4	2.1	0.9

## 比較例 11 ~ 13

実施例 - 8 の表 - 1 の共重合ポリエステル樹脂 (A - 2) にかえて比較用樹脂 (A - 6), (A - 7) あるいは (A - 8) を用いた以外は実施例 - 8 と同様に評価した。還元粘度の低い (0.82) (A - 6) を用いた接着性樹脂組成物は、押出加工性:  $\Delta$ 、フィルムのブロッキング:  $\Delta$ 、耐水保持性: 0 日 - 1.0 kg/cm, 20 日 - 0.9 kg/cm, であり、非常に低い接着性しか示さなかった。

また、融点の低い (A - 7) あるいは (A - 8) を用いた接着性樹脂組成物は、押出加工性:  $\Delta \sim \times$ 、フィルムのブロッキング: フィルムの巻きほぐしが不可であり実用に供し得ない。

## 比較例 14 ~ 15

実施例 - 2 の表 - 1 の共重合ポリエステル樹脂 (A - 2) にかえて比較用樹脂 (A - 5) あるいは (A - 10) を用い実施例

- 2 の割合で混合し、80 mm 押出機を用いて 250℃ の温度で再造粒した。得られた組成物を 20 mm T - ダイ加工機で 250℃ の温度で 50 ~ 60  $\mu$  のフィルムに製膜した。このフィルムを用い通常の 180℃  $\times$  5 分  $\times$  1.0 kg/cm の条件で接着したところ、いずれも 0 kg/cm でまったく接着性を示さなかった。そこで、250℃  $\times$  5 分  $\times$  1.0 kg/cm の条件で接着したところ (A - 5) 組成物: 1.8 kg/cm, (A - 10) 組成物: 1.0 kg/cm であり非常に低い接着性しか示さなかった。

## 実施例 12 ~ 16, 比較例 16 ~ 20

実施例 - 8 のエチレン共重合体 (B - 1) にかえて表 - 4 に示す (B - 2), (B - 3), (B - 4), (B - 5) あるいは (B - 6) を用いた以外は実施例 - 8 と同様に評価した結果を表 - 4 に示す。比較例として多官能性エポキシ化合物 (D - 1) を添加しない場合の結果を表 - 4 に示す。

ここで実施例および比較例のいずれの組成物の押出加工性およびフィルムブロッキングは、〇で良好であった。

表 - 4

例	エチレン共重合体 <sup>1)</sup> の種類	耐 水 保 持 性		
		0 日	2 0 日	4 0 日
実施例 - 12	(B-2)	2.6	2.4	1.8
" 13	(B-3)	3.1	2.7	2.0
" 14	(B-4)	2.3	1.9	1.1
" 15	(B-5)	2.1	2.0	1.0
" 16	(B-6)	2.3	2.0	1.8
比較例 16	(B-2)	2.0	1.5	0.6
" 17	(B-3)	2.3	2.2	0.9
" 18	(B-4)	1.8	1.5	0.8
" 19	(B-5)	1.6	1.4	0.2
" 20	(B-6)	1.8	1.6	0.4

(註)

1) (B-2) : グリシジルメタクリレート含有量12重量%のエチレン共重合体。

(B-3) : グリシジルメタクリレート含有量16重量%、酢酸ビニル含有量6重量%のエチレン共重合体。

(B-4) : 酢酸ビニル8重量%のエチレン-酢酸ビニル共重合体に無水マレイン酸を0.15重量%グラフト重合したもの。

(B-5) : アクリル酸含有量8重量%のエチレン-アクリル酸共重合体。

(B-6) : アクリル酸含有量8重量%、 $\alpha$ -ブチルアクリレート8重量%のエチレン-アクリル酸- $\alpha$ -ブチルアクリレート共重合体。

実施例 17 ~ 22, 比較例 21 ~ 26

実施例 - 8 の熱可塑性樹脂 (C-1) に  
かえて表 - 5 に示す (C-3) さらには、  
(C-1) 10 重量部と表 - 5 に示す  
(C-4)、(C-5)、(C-6) ある

いは (C-7) 15 重量部を組み合わせる用いた以外は実施例 - 8 と同様に評価した結果を表 - 5 に示す。比較例として多官能性エポキシ化合物 (D-1) を添加しない場合の結果を表 - 5 に示す。ここで、実施例および比較例のいずれの組成物の押出加工性およびフィルムブロッキングは、〇で良好であった。

表 - 5

例	熱可塑性樹脂(C) <sup>1)</sup> の種類	耐水保持性 (kg/cm)		
		0 日	2 0 日	4 0 日
実施例 - 17	(C-8)	2.5	2.0	1.5
" 18	(C-1)(C-8)	2.5	2.0	1.8
" 19	(C-1)(C-4)	2.7	2.3	2.0
" 20	(C-1)(C-5)	2.2	2.0	1.8
" 21	(C-1)(C-6)	2.1	1.9	1.0
" 22	(C-1)(C-7)	2.2	1.9	1.2
比較例 - 21	(C-8)	2.1	1.9	0.6
" 22	(C-1)(C-8)	2.0	1.8	0.3
" 23	(C-1)(C-4)	2.2	1.9	0.8
" 24	(C-1)(C-5)	1.9	1.5	0.2
" 25	(C-1)(C-6)	1.9	1.5	0.3
" 26	(C-1)(C-7)	1.9	1.7	0.8

(注)1) (C-8):メルトインデックス79/10分

の低密度ポリエチレン

(C-4):住友化学工業株式会社、ポリメチル

メタクリレート樹脂、スミペッ

クス<sup>®</sup> BLO-6

(C-5):日本合成ゴム株式会社、1,2ポ

リブタジエン、JSR RB

820

(C-6):三井石油化学工業株式会社、エチレ

ン-ブテン共重合体、タフマー<sup>®</sup>

A4090

(C-7):三井石油化学工業株式会社、エチレ

ン-プロピレン共重合体ゴム、

タフマー<sup>®</sup> P0180

## 実施例23~25

実施例-3の多官能性エポキシ化合物

(D-1)にかえて住友化学工業(製)多

官能性エポキシ化合物:スミエポキシ<sup>®</sup>

ESA-014(D-2)-(ビスフェノ

ールA型エポキシ樹脂、エポキシ当量960)

表-6に示す割合で用いた以外は実施例-8と同様に評価した結果を表-6に示す。

表-6

例	(D-2)の添加量 (wt%)	押出加工性	フィルムの ブロック性	耐水保持性(kg/cm)		
				0日	20日	40日
実施例-23	1	○	○	2.3	1.8	1.2
24	5	○~△	○~△	2.6	2.3	1.7
25	10	○~△	○	3.4	2.3	2.0

## 実施例26~32, 比較例27~31

実施例-8~8.24の組成物のフィルムを用い下記の方法で耐水保持性を評価した結果を表-7に示す。比較例として比較例1~7の組成物のフィルムを用い評価した結果を表-7に示す。

## (評価方法)

軟質ポリ塩化ビニル樹脂シート(2mm)/組成物フィルム(50~60μ)/エポキシ基含有エチレン共重合体<sup>※</sup>フィルム(50μ)/軟質アルミニウム(200μ)の構成に重ね合せ180℃×5分×10kg/cm<sup>2</sup>の条件で接着した後、10mm巾に切断し、70℃温水に所定期間浸漬後、軟質アルミニウムを180°に折り曲げ、100mm/分の引張速度で剥離強度を測定した。

※) グリシジルメタクリレート含有量10重量%、酢酸ビニル含有量5重量%、メルトインデックス79/10分のエチレン共重合体。

表 - 7

例	接着性樹脂組成物	耐水保持性 (Kg/cm)		
		0日	20日	40日
実施例-26	(実施例-8)	4.2	4.8	3.1
" 27	( " - 4)	5.1	5.0	3.9
" 28	( " - 5)	3.9	3.2	2.4
" 29	( " - 6)	4.5	3.9	3.9
" 30	( " - 7)	4.5	3.0	1.8
" 31	( " - 8)	3.8	3.5	3.1
" 32	( " - 24)	5.0	3.4	2.7
比較例-27	( " - 1)	0	-	-
" 28	( " - 3)	0	-	-
" 29	( " - 5)	4.4	2.8	1.0
" 30	( " - 6)	1.0	-	-
" 31	( " - 7)	5.8	0.3	0.1

## 実施例 33, 比較例 32

実施例-8の組成物フィルムを用いポリエチレンテレフタレートとの接着性を評価した結果 2.2 Kg/cmであった。比較例として比較例-5の組成物フィルムを用いて同様に評価した結果 1.0 Kg/cmであった。